

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-178989

(43)Date of publication of application : 20.07.1993

(51)Int.Cl.

C08G 73/00

C09D179/00

(21)Application number : 03-360226

(71)Applicant : NITTO CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1991

(72)Inventor : SHIMIZU SHIGERU

SAITO TAKASHI

NAKAMURA TOMIO

(54) SULFONATED ANILINE COPOLYMER AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title copolymer which not only has high electric conductivity but also is soluble in water or an alcohol so that it has an improved coating performance.

CONSTITUTION: At least one compound selected from the group consisting of aniline, N-alkylanilines and phenylenediamines is copolymerized with aminobenzenesulfonic acid to improve the solubility in a sulfonating solvent. Then, sulfonation is conducted to obtain a new title copolymer.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3051244

[Date of registration] 31.03.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

15  
(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-178989

(43)公開日 平成5年(1993)7月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 G 73/00	NTB	9285-4 J		
C 0 9 D 179/00	PLT	8830-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平3-360226	(71)出願人	000003953 日東化学工業株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目5番1号
(22)出願日	平成3年(1991)12月27日	(72)発明者	清水 茂 神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 日 東化学工業株式会社中央研究所内
		(72)発明者	▲斎▼藤 隆司 神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 日 東化学工業株式会社中央研究所内
		(72)発明者	中村 富雄 神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 日 東化学工業株式会社中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 友松 英爾 (外1名)

(54)【発明の名称】 アニリン系共重合体スルホン化物とその製法

(57)【要約】

【目的】 高い導電性を発現させると共に、水およびアルコール可溶性であり、それにより塗布性を向上させたアニリン系共重合体スルホン化物を提供すること。

【構成】 アニリン、N-アルキルアニリン及びフェニレンジアミン類よりなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物(A)とアミノベンゼンスルホン酸(B)とを共重合させ、これによりスルホン化溶媒に対する溶解性を向上させた後、スルホン化を行うことにより、新規なアニリン系共重合体スルホン化物を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アニリン、N-アルキルアニリンおよびフェニレンジアミン類よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物(A)と、アミノベンゼンスルホン酸(B)との共重合体のスルホン化物であって、水溶性およびアルコール可溶性であることを特徴とするアニリン系共重合体スルホン化物。

【請求項2】 アニリン、N-アルキルアニリンおよびフェニレンジアミン類よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物(A)と、アミノベンゼンスルホン酸類(B)とを共重合させ、更にスルホン化剤によりスルホン化することを特徴とする請求項1記載のアニリン系共重合体スルホン化物の製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アニリン系共重合体スルホン化物とその製法に関し、水あるいはアルコール系溶媒に可溶な導電性ポリマーを提供するものであり、該溶液は、塗布、スプレー、ディップ等の簡便な手法で各種帯電防止用途へ適応可能である。

## 【0002】

【従来技術】 ドープされたポリアニリンは、導電性ポリマーとして良く知られているが、ほとんど全ての溶媒に不溶であり、成形、加工に難点があった。そこで、近年ドープ剤を添加することなく導電性を発現する水可溶性のスルホン化ポリアニリンとその合成法が提案されている。例えば、スルホン化ポリアニリンの合成法としては、アニリンとm-アミノベンゼンスルホン酸を電気化学的に重合してスルホン化ポリアニリンを合成する方法（日本化学会誌，1985，1124、特開平02-166165号公報）、アニリンとo-、m-アミノベンゼンスルホン酸を化学的に重合してスルホン化ポリアニリンを合成する方法（特開平01-301714号公報）、化学的にあるいは電気化学的に重合して得られたエメラルディンタイプの重合体（ポリアニリン）を無水硫酸／リン酸トリエチル錯体を用いてスルホン化する方法（特開昭61-197633号公報）、発煙硫酸でスルホン化する方法（J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 2665~2671頁、J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 2800頁、WO91-06887）などが知られている。しかしながら、アニリンとm-アミノベンゼンスルホン酸を電気化学的に重合してスルホン化ポリアニリンを合成する方法（日本化学会誌，1985，1124、特開平02-166165号公報）は、生成物が電極上に形成されるため、単離操作が煩雑になること及び大量合成が困難であるという問題がある。特開平01-301714号公報で記載されているアニリンとm-アミノベンゼンスルホン酸を過硫酸アンモニウムで化学的に重合する方法を本発明者が追試したところ、繰り返し単位5個に約1個のスルホン基が導入されるのみであった。また、特開昭61-19763

3号公報の方法でポリアニリンをスルホン化した場合も同公報7頁に記載されている如く、スルホン化溶媒に対するポリアニリンの溶解性が充分でなく分散状態で反応させているため、繰り返し単位5個に約1個のスルホン基しか導入されない。かくして得られるスルホン基導入割合の小さいスルホン化ポリアニリンは、導電性及び溶解性が充分でないという問題がある。また、J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 2665~2671頁、J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 2800頁によると、ポリアニリンを発煙硫酸でスルホン化した場合、繰り返し単位2個に約1個のスルホン基が導入されると記載されている。しかし、この方法でポリアニリンを充分にスルホン化しようとした場合、発煙硫酸に対するポリアニリンの溶解性が充分でないため、多量の発煙硫酸にポリアニリンを添加するという手段を採らざるを得ず、また発煙硫酸の量が充分でない場合は、ポリアニリンの一部が固化し、その部分がスルホン化されないという問題点がある。従って、ポリマーにドープ剤を添加することなく導電性を発現させ、溶解性を向上させるためには、より多くのスルホン基を芳香環に導入する方法を見出す必要がある。また、塗布による成膜等の成形性を考えた場合、特に親水性、疎水性いずれの基材にも塗布可能とするためには、水およびアルコール等に対する溶解性のあることが望まれる。ところが、これら従来のポリアニリン等のスルホン化物は、水に対する溶解性はあるが、アルコール系溶剤に対する溶解性が充分ではない。

## 【0003】

【発明が解決しようとしている課題】 本発明は、高い導電性を発現させると共に水又はアルコール系溶媒に対する溶解性を向上し、塗布性を向上させたアニリン系共重合体スルホン化物とその製法を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、高い導電性を有するポリアニリンとして芳香環に対するスルホン基の導入割合の大きいスルホン化ポリアニリンとその製法を鋭意検討した結果、モノマーとしてアミノベンゼンスルホン酸類を用いて共重合させ、予めスルホン基を導入してスルホン化溶媒に対する溶解性を向上させた後、更にスルホン化することが効果的であることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。本発明の第一は、アニリン、N-アルキルアニリンおよびフェニレンジアミン類よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物(A)と、アミノベンゼンスルホン酸(B)との共重合体のスルホン化物であって、水溶性およびアルコール可溶性であることを特徴とするアニリン系共重合体スルホン化物に関する。本発明の第二は、アニリン、N-アルキルアニリンおよびフェニレンジアミン類よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物(A)と、アミノベンゼンスルホン酸類(B)とを共重合させ、更にスルホン

化剤によりスルホン化することを特徴とする請求項1記載のアニリン系共重合体スルホン化物の製法に関する。なお、前記水溶性とは、アニリン系共重合体スルホン化物を0.1Nアンモニア水溶液に1重量%溶解させたとき不溶解物が発生しないことを意味し、アルコール可溶性とは、アニリン系共重合体スルホン化物を0.1Nアンモニアメタノール溶液に1重量%溶解させたとき不溶解物が発生しないことを意味する。

【0005】以下詳細に本発明を説明する。N-アルキルアニリンとしては、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-nプロピルアニリン、N-isoプロピルアニリン、N-ブチルアニリン等を挙げることができ、フェニレンジアミン類としては、フェニレンジアミン、N-フェニルフェニレンジアミン、N, N'-ジフェニルフェニレンジアミン、N-アミノフェニル-N'-フェニルフェニレンジアミン等を挙げることができる。アニリン、N-アルキルアニリンおよびフェニレンジアミン類よりなるAグループのモノマーは、それぞれ単独で用いられるか、混合して用いられる。N-アルキルアニリンを用いると、アルコール系溶剤に対する溶解性及び疎水性基材に対する塗布性が向上する。また、フェニレンジアミン類を用いるとスルホン基の導入割合が増加し、水に対する溶解性が向上する。N-アルキルアニリンのアニリンおよび/またはフェニレンジアミン類に対して用いられる割合は、アニリンとフェニレンジアミン類の合計量100に対してN-アルキルアニリン0~30が好都合である。N-アルキルアニリンの割合が多すぎる場合は、水に対する溶解性が低下し、また導電性が劣る傾向が認められる。アニリンとフェニレンジアミン類は、それぞれ単独で用いられるか、任意の割合で混合して用いられる。一般的にアニリンのみを用いてアミノベンゼンスルホン酸類と共重合させた場合、スルホン基の導入割合が低い傾向がある。しかし、フェニレンジアミン、N-フェニルフェニレンジアミン等のフェニレンジアミン類を用いると、その添加量に比例しスルホン基の導入割合が高くなるという利点がある。

【0006】アミノベンゼンスルホン酸類は、o-, m-, p-いずれも用いることが可能である。o-アミノベンゼンスルホン酸またはm-アミノベンゼンスルホン酸とアニリンとの共重合体については、既にJ. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 2667頁及び特開平1-301714号公報に記載されているが、本発明者らは、p-アミノベンゼンスルホン酸とアニリンも共重合することを見出した。なお、p-アミノベンゼンスルホン酸とアニリンとの共重合体は、従来知られている直鎖状の重合体(p位での結合の繰り返し)とは異なる重合体が得られる。

【0007】重合に用いるアニリン、N-アルキルアニリンおよびフェニレンジアミン類よりなるAグループモノマーとアミノベンゼンスルホン酸類よりなるBグループ

モノマーとのモル比は、Aグループモノマーの合計量100重量部に対してBグループモノマー10~500重量部が用いられる。アミノベンゼンスルホン酸類は、o-, m-, p-それぞれ単独で用いられるか、任意の割合で混合して用いられる。

【0008】共重合体は、酸性溶媒中、酸化剤で酸化重合することにより得ることができる。溶媒は、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトニトリル、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等が好ましく用いられる。また、酸化剤は、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等が好ましく用いられ、モノマー1モルに対して0.1~10モル、好ましくは0.5~5モル用いられる。酸は、硫酸、塩酸及びp-トルエンスルホン酸等またはそれらの混合物が好ましく用いられ、酸の濃度は0.1~5モル/リットル、好ましくは0.2~3モル/リットルの範囲で用いられる。反応温度は、70℃以下で行うのが好ましく、-20℃~50℃の範囲で行うのがより好ましい。ここで、アニリンおよび/またはN-アルキルアニリンとアミノベンゼンスルホン酸類との共重合体は、一般的にスルホン基の導入割合が芳香環に対して10~25%と低く、導電性及び溶解性が不十分である。しかし、フェニレンジアミン類とアミノベンゼンスルホン酸類との共重合体は、スルホン基の導入割合が芳香環に対して25~40%と高くなる傾向があり、導電性及び溶解性とも良好なスルホン化ポリアニリンが得られる。

【0009】得られた共重合体は、無溶媒中又は溶媒中でスルホン化剤によりスルホン化される。フェニレンジアミン類とアミノベンゼンスルホン酸類との共重合体はもちろんのこと、アニリンおよび/またはN-アルキルアニリンとアミノベンゼンスルホン酸との共重合体は、既に芳香環の一部にスルホン基を有しているため、ポリアニリンと比較してスルホン化剤及び溶媒に対する溶解性が高く、操作性が向上し、反応がスムーズに進行するためかスルホン基の導入割合が高くなるという利点がある。スルホン化剤は、濃硫酸、発煙硫酸、三酸化硫黄及び三酸化硫黄錯体等が好ましく用いられる。濃硫酸及び発煙硫酸を用いてスルホン化する場合は無溶媒中で、三酸化硫黄及び三酸化硫黄錯体を用いる場合は溶媒中で反応するのが好ましい。溶媒は、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ピリジン等が好ましく用いられる。濃硫酸及び発煙硫酸は、共重合体1gに対して10~200g、好ましくは20~100gの範囲で用いられる。また、三酸化硫黄及び三酸化硫黄錯体は、共重合体1gに対して1~100g、好ましくは5~50g用いられる。溶媒は、共重合体1gに対して10~300g、好ましくは20~200g用いられる。反応温度は、200℃以下が好ましく、0~100℃が更に好ましい。得

られたスルホン化物は、スルホン基の導入割合が芳香環に対して40～80%へと増加する。

【0010】かくして得られたスルホン化ポリアニリンは、300～500,000の分子量を有し、アンモニア及びアルキルアミン等の塩基又は酢酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウム等の前記塩基のカチオンを含む水又はメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の溶媒又はそれらの混合物に溶解することができる。

【0011】

表 1<sup>10</sup>

実施例	モノマー				酸化剤	
	成分1	成分2	AS	溶媒	酸化剤	溶媒
1	アニリン 15mmol	—	m-AS 15mmol	1N-HCl 45ml	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 30mmol	1N-HCl 30ml
2	アニリン 15mmol	—	p-AS 30mmol	1N-HCl 68ml	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 45mmol	1N-HCl 45ml
3	アニリン 13.5mmol	N-Meアニリン 1.5mmol	m-AS 15mmol	1N-HCl 45ml	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 30mmol	1N-HCl 30ml
4	アニリン 13.5mmol	N-Prアニリン 1.5mmol	m-AS 15mmol	1N-HCl 45ml	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 30mmol	1N-HCl 30ml
5	N-Ph PDA 15mmol	—	p-AS 30mmol	1N-HCl 68ml	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 45mmol	1N-HCl 45ml
6	N-Ph <sub>2</sub> PDA 10mmol	—	m-AS 25mmol	1N-HCl 48ml	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 30mmol	1N-HCl 30ml

〈略 号〉

AS：アミノベンゼンスルホン酸類

N-Meアニリン：N-メチルアニリン

N-Prアニリン：N-プロピルアニリン

【実施例】

〈共重合体の合成〉

実施例1～6（表1、表2参照）

アニリン、N-アルキルアニリン及びフェニレンジアミン類から選ばれた少なくとも1種の化合物とアミノベンゼンスルホン酸類を塩酸溶液に溶解し、過硫酸アンモニウムの塩酸溶液を滴下した。滴下終了後、更に所定時間攪拌したのち、反応生成物を濾別洗浄、乾燥し、共重合体の粉末を得た。

【表1】

N-Ph PDA：N-フェニルフェニレンジアミン

N-Ph<sub>2</sub> PDA：N,N'-ジフェニルフェニレンジアミン

【表2】

表 2

実施例	反 応 条 件		収 量	表面抵抗 [ $\Omega/\square$ ]	スルホン基 の導入割合
	温 度	時 間			
1	20℃	6hr	2.1g	1.4E10	21%
2	40℃	6hr	1.8g	4.8E10	19%
3	25℃	6hr	2.3g	1.5E10	20%
4	30℃	12hr	2.0g	2.0E10	21%
5	10℃	12hr	5.7g	2.6E9	35%
6	40℃	12hr	2.8g	1.0E10	30%

## 【0012】〈スルホン化〉

実施例7、8、9、12（表3、表4参照）

発煙硫酸90gに実施例1～6で得られた共重合体2.0gを加えた後、所定の温度で6時間攪拌した。反応混合物をエタノール中に滴下し、得られた沈澱物を濾別洗浄、乾燥し、スルホン化ポリアニリンを得た。図1および図2の1000～1100 $\text{cm}^{-1}$ 付近の2本のピークはスルホン基由来の吸収であり、図2の強度は図1の強度より大きくなっており、スルホン基が一層導入されたことを示している。

## 実施例10

ジメチルホルムアミド200gに三酸化硫黄30gを加え1時間攪拌した後、実施例4で得られた共重合体2.0gを添加、20℃で6時間攪拌した。反応混合物をエタノール中に滴下し、得られた沈澱物を濾別洗浄、乾燥し、スルホン化ポリアニリンを得た。

## 実施例11

濃硫酸200gに実施例5で得られた共重合体2.0gを加えた後、70℃で6時間攪拌した。反応混合物をエ

タノール中に滴下し、得られた沈澱物を濾別洗浄、乾燥し、スルホン化ポリアニリンを得た。

## 比較例1

J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 2666頁に記載された方法に準じ、スルホン化ポリアニリンを合成した。ポリアニリン2.0gを発煙硫酸200gに添加し、室温で攪拌溶解した。しかし、ポリアニリンを加えた際、ポリマーの一部が固化したため、溶液が均一になるまでに24時間以上の時間を要した。次に、この溶液にメタノールを加え、さらにアセトンを加えた後、得られた沈澱物をろ別、洗浄、乾燥し、スルホン化ポリアニリン1.9gを得た。スルホン化率は42%であった。得られた生成物1gを0.1Nアンモニア水溶液100gに溶解し、ろ過したところ、不溶物が認められた。ガラス基板上に薄膜を形成し、表面抵抗を測定したところ、 $7.6 \times 10^{10} \Omega/\square$ であった。また、0.1Nアンモニアメタノール溶液に溶解した場合も、上記と同様不溶物が認められた。

## 【表3】

表 3

実施例	ス ル ホ ン 化			反応条件	
	ポリマー	スルホン化剤	溶媒	温度	時間
7	実施例 1 2.0 g	発煙硫酸 90 g	—	5℃	6 h r
8	実施例 2 2.0 g	発煙硫酸 90 g	—	5℃	6 h r
9	実施例 3 2.0 g	発煙硫酸 90 g	—	20℃	6 h r
10	実施例 4 2.0 g	三酸化硫黄 30 g	DMF 200 g	20℃	6 h r
11	実施例 5 2.0 g	濃硫酸 200 g	—	70℃	6 h r
12	実施例 6 2.0 g	発煙硫酸 90 g	—	10℃	6 h r

〈略 号〉

【表 4】

DMF：ジメチルホルムアミド

表 4

実施例	収 量	表面抵抗 [Ω/□]	スルホン基 の導入割合	不 溶 解 物	
				水 溶 媒 系	アルコール 溶 媒 系
7	2.4 g	1.8 E 9	48%	なし	なし
8	2.2 g	5.0 E 9	43%	なし	なし
9	2.5 g	1.5 E 9	47%	なし	なし
10	1.7 g	2.0 E 9	45%	なし	なし
11	1.9 g	8.7 E 8	54%	なし	なし
12	2.3 g	4.2 E 8	56%	なし	なし

(注)

成膜後の表面抵抗

得られた生成物 1 g を 0.1 N アンモニウム水溶液 100 g に溶解し、ろ過した。ガラス基板上に薄膜 (200 ~ 500 Å) を形成したのち、膜の表面抵抗を測定し

た。

スルホン化率の測定法

スルホン化率は、燃焼フラスコにより試料を分解後、イオンクロマト法により硫黄含有率を測定し求めた。

溶解性の評価法

スルホン化ポリアニリンを下記の①または②に1重量%溶解させ、その溶液について不溶解物の有無を観察した。

①水溶媒系：0.1Nアンモニア水溶液に溶解

②アルコール溶媒系：0.1Nアンモニアメタノール溶液に溶解

【0013】

【作用効果】本発明によると、ポリマー中のスルホン基の導入割合が増大し、ドーパ剤を添加することなく導電性の向上が図れ、水及びアルコール系溶媒に対する溶解

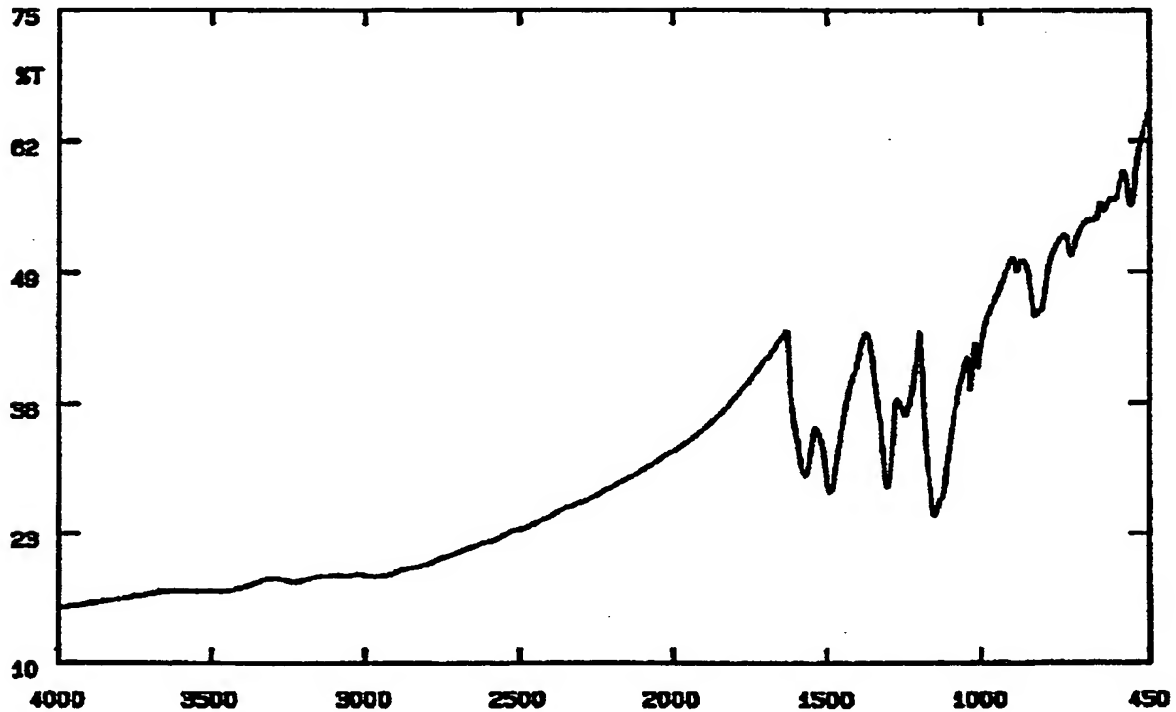
性が向上する。従って、本発明のポリマーを含む溶液を用いて塗布、スプレー、ディップ等の処理で基材に薄膜を形成する場合、ピンホールのない均一な高導電性の薄膜が形成可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例2で合成した共重合体のKBr錠剤法によるFT-IRスペクトルである。

【図2】実施例8で合成したスルホン化ポリアニリンのKBr錠剤法によるFT-IRスペクトルである。

【図1】





【図2】

